

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : To Be Assigned  
Applicant : NARITA et al.  
Filed : January 8, 2004

Docket No. : 038788.53145US  
Customer No. : 23911

Title : FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS, FLUORINE-  
CONTAINING POLYMERIZABLE MONOMERS, FLUORINE-  
CONTAINING POLYMERS, DISSOLUTION INHIBITORS, AND  
RESIST COMPOSITIONS

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119**

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 2003-004262, filed in Japan on January 10, 2003, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

Respectfully submitted,

January 8, 2004

  
\_\_\_\_\_  
J. D. Evans  
Registration No. 26,269

CROWELL & MORING, L.L.P.  
Intellectual Property Group  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844  
JDE:tlm (298342)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

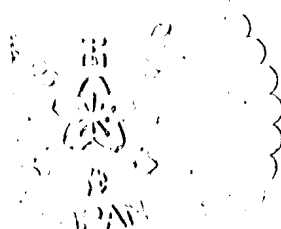
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   1 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 0 4 2 6 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 0 4 2 6 2 ]

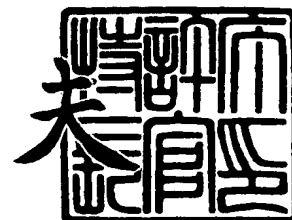
出   願   人            セントラル硝子株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年   7 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03K1241

【提出日】 平成15年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 07/039  
C07C 43/02  
C07C 69/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区富士塚 1 - 1 6 - 1 4

【氏名】 成田 正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内

【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

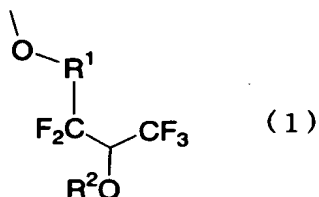
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素化合物、含フッ素重合性単量体、含フッ素高分子化合物、溶解抑制剤、それらを用いたレジスト材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

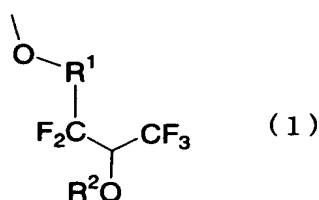
【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>は、直鎖状或いは分岐状のアルキル基若しくはアルキレン基、又は芳香環基若しくは脂環式基を含む環式構造、又は芳香環基及び脂環式基の複合置換基であり、R<sup>1</sup>の一部に、フッ素、ハロゲン、CN、酸素、窒素、珪素、アルコールを含んでもよい。R<sup>2</sup>は、水素原子、直鎖状又は分岐状のアルキル基、芳香族基、炭化水素基のいずれかであり、炭化水素基は脂環式基を含んでもよい。また、R<sup>2</sup>は、フッ素、酸素、窒素、カルボニル結合、アルコールを含んでもよい。また、構造の異なる複数のR<sup>2</sup>が同一分子中に含まれてもよい。)で表される置換基を含む含フッ素化合物。

【請求項 2】 一般式 (1)

【化 2】

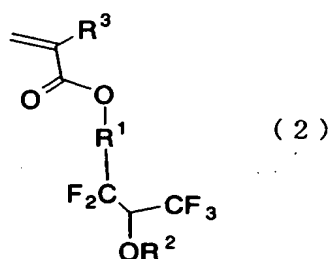


(式中、R<sup>1</sup>は、直鎖状或いは分岐状のアルキル基若しくはアルキレン基、又は芳香環基若しくは脂環式基を含む環式構造、又は芳香環基及び脂環式基の複合置換基であり、R<sup>1</sup>の一部に、フッ素、ハロゲン、CN、酸素、窒素、珪素、アルコールを含んでもよい。R<sup>2</sup>は、水素原子、直鎖状又は分岐状のアルキル基、芳香族基、炭化水素基のいずれかであり、炭化水素基は脂環式基を含んでもよい。

また、R<sup>2</sup>は、フッ素、酸素、窒素、カルボニル結合、アルコールを含んでもよい。また、構造の異なる複数のR<sup>2</sup>が同一分子中に含まれてもよい。)で表される置換基を含む含フッ素重合性単量体。

【請求項3】 一般式(2)

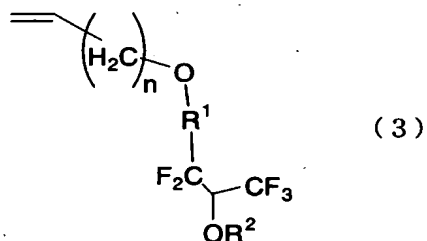
【化3】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、一般式(1)と同じ。R<sup>3</sup>は、水素、フッ素、アルキル基、フッ素を含むアルキル基、シアノ基のいずれかである。)で表される請求項2記載の含フッ素重合性単量体。

【請求項4】 一般式(3)

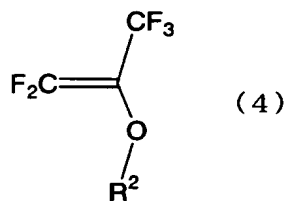
【化4】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、一般式(1)と同じ。nは0又は1。)で表される請求項2記載の含フッ素重合性単量体。

【請求項5】 一般式(4)

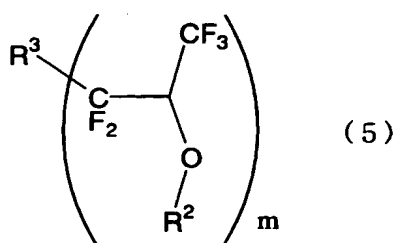
【化5】



(式中、R<sup>2</sup>は、一般式(1)と同じ。)をアルコール、エーテル、エステル化

化合物のいずれかにラジカル付加反応させた一般式 (5)

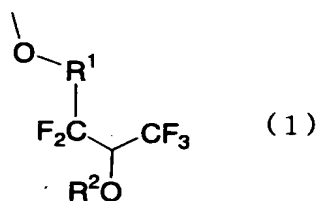
【化 6】



(式中、R<sup>2</sup>は、一般式(1)と同じ。R<sup>3</sup>は、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシル基から選ばれた少なくとも一つを有する直鎖状又は環状の基である。mは1～3の整数。)の化合物を置換基の原料として用いた請求項2～4のいずれか1項に記載の含フッ素重合性単量体。

【請求項 6】 一般式 (1)

【化 7】



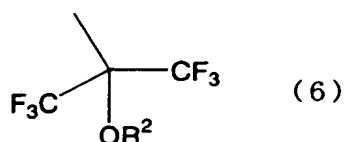
(式中、R<sup>1</sup>は、直鎖状或いは分岐状のアルキル基若しくはアルギレン基、又は芳香環基若しくは脂環式基を含む環式構造、又は芳香環基及び脂環式基の複合置換基であり、R<sup>1</sup>の一部に、フッ素、ハロゲン、CN、酸素、窒素、珪素、アルコールを含んでもよい。R<sup>2</sup>は、水素原子、直鎖状又は分岐状のアルキル基、芳香族基、炭化水素基のいずれかであり、炭化水素基は脂環式基を含んでもよい。また、R<sup>2</sup>は、フッ素、酸素、窒素、カルボニル結合、アルコールを含んでもよい。また、構造の異なる複数のR<sup>2</sup>が同一分子中に含まれてもよい。)で表される置換基を含む含フッ素高分子化合物。

【請求項 7】 式中のR<sup>2</sup>が酸不安定基である請求項2～5のいずれか1項に記載の含フッ素重合性単量体。

【請求項 8】 請求項3又は4記載の含フッ素重合性単量体を用いて重合又は共重合した含フッ素高分子化合物。

【請求項 9】 R 1 の少なくとも一部に一般式 (6)

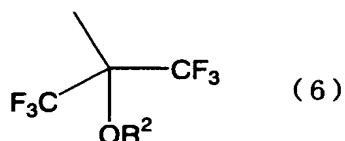
【化 8】



(式中、R 2 は一般式 (1) と同じ。) で示したヘキサフルオロカルビノール基を含む請求項 1、2、6、8 のいずれか 1 項に記載の含フッ素化合物、含フッ素重合性単量体、又は含フッ素高分子化合物。

【請求項 10】 重合性単量体の少なくとも一部に一般式 (6)

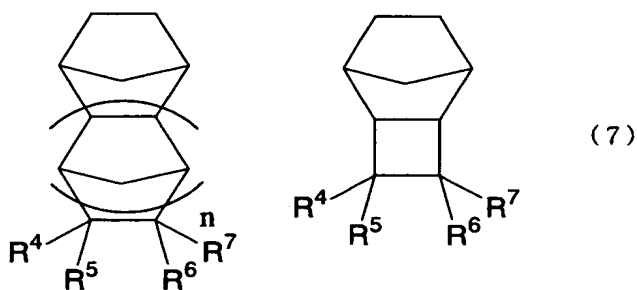
【化 9】



(式中、R 2 は一般式 (1) と同じ。) で示したヘキサフルオロカルビノール基を含む含フッ素重合性単量体を用いて共重合した請求項 8 記載の含フッ素高分子化合物。

【請求項 11】 重合性単量体の少なくとも一部に一般式 (7)

【化 10】



(式中、R 4、R 5、R 6、R 7 は、同一又は異なってもよい置換基であって、水素、フッ素又はハロゲン、或いは、直鎖状又は分岐状の環状構造を含んでもよいアルキル基若しくはフルオロアルキル基、或いは、含フッ素環状基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、或いは、一般式 (1) について定義した R 2 で保護されたヒドロキシ基又はカルボキシ基、又はこれらの複合基) で示したいずれかのノルボルネン構造を含む含フッ素重合性単量体を用いた請求項 8 又は 9 記載の

含フッ素高分子化合物。

【請求項 12】 式中の R<sup>2</sup> が酸不安定基である請求項 8 記載の含フッ素高分子化合物。

【請求項 13】 請求項 5 記載の式中 R<sup>2</sup> が酸不安定基である一般式 (5) を用いた溶解抑制剤。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の含フッ素化合物、含フッ素重合性単量体、含フッ素高分子化合物、溶解抑制剤を用いたレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、保護してもよい特定のフッ素化された酸性ヒドロキシル基を含む新規な含フッ素化合物に関し、特に、含フッ素重合性単量体、それらを用いて重合又は共重合した含フッ素高分子化合物、それらを用いた溶解抑制剤、さらに、含フッ素化合物、含フッ素重合性単量体、含フッ素高分子化合物、溶解抑制剤を用いたレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料分野を中心として幅広い応用分野で使用又は開発が続けられている。最近、フッ素系化合物の紫外線領域、特に、真空紫外波長域での透明性を応用したレジスト材料などの活発な研究開発が行われている。これらの応用分野において共通の高分子設計としては、できるだけ多くのフッ素を導入することで各使用波長での透明性を実現しつつ、基板への密着性、高いガラス転移点(硬度)を実現させようとするものである。例えば、テトラフルオロエチレンや環状フッ素モノマーにより高度にフッ素化された高フッ素含量高分子を用いた場合、各波長での透明性が増大することが報告されている。しかしながら、フッ素を含んだ単量体そのものにエッチング耐性や密着性を高める工夫をしている報告例は少ない。



## 【0003】

最近になって、特に真空紫外線領域の次世代F2レジスト分野においてヒドロキシル基を含んだフッ素系スチレン（例えば、非特許文献1参照）やヒドロキシル基を含んだフッ素系ノルボルネン化合物（例えば、非特許文献2参照）が発表されたことで、フッ素を含み、かつヒドロキシル基の極性を共存させる考え方が見られるようになってきた。しかしながら、これらの化合物はそのほとんどがCF<sub>3</sub>基を2つ有したヘキサフルオロイソプロパノール（ヘキサフルオロカルビノール）構造であったり、又は環状のフッ素樹脂に直結した2級の酸性アルコールであったりし、酸強度が強すぎる、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）が低下する、エッチング耐性が低下するなどの欠点があった。

## 【0004】

また、環状のフッ素樹脂に直結した2級の酸性アルコールを有した高透明フッ素樹脂も最近開発されているが、やはりエッチング耐性が低い、現像時の溶解速度が低いなどの欠点を有している。これらの欠点は樹脂骨格を上手に設計することで解決すべく努力されているが、その一方で異なる構造を有する含フッ素酸性ヒドロキシル基の開発が待たれていた。換言すると、従来の樹脂骨格だけでは、紫外線での透明性とエッチング耐性の両立が不十分であるなど改善すべき要因は多く存在し、その機能は必ずしも十分ではない。そこで、さらに優れた高分子化合物を与え得る新規な単量体又はその原料の創出が望まれていた。

## 【0005】

## 【非特許文献1】

T. H. Fedynyshyn, A. Cabral, et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 15, 655-666(2002)

## 【非特許文献2】

S. Ishikawa, T. Itani, et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 14, 603-612 (2001)

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記事情に鑑みなされたものであり、高いフッ素含量を有しながら

、同一分子内に特定の極性基を持たせることで、高い透明性を有する新規な含フッ素化合物、含フッ素重合性単量体、含フッ素高分子化合物、それらを用いた溶解抑制剤及びレジスト材料を提供することを目的とする。

# 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

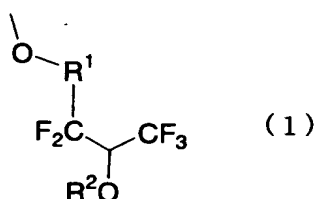
本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、CF<sub>3</sub>基を一つしか持たない骨格であって、ヘキサフルオロカルビノール基と同様の酸性を示す新規な含フッ素ヒドロキシル基を有した種々の重合性単量体を合成することに成功した。さらに工業的にも使いやすいとされるアクリル系、含フッ素アクリル酸、ビニルエーテル、アリルエーテルなどの単量体へと導くことが容易であって、しかも重合又は共重合反応によって特徴ある新規な含フッ素高分子化合物を合成し、かつレジスト材料として高度な特性を発現でき、半導体等のパターン形成に使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに本発明では、溶解抑制剤への適用にも成功した。

# 【0008】

すなわち、本発明は、新規な含フッ素酸性基である一般式(1)

# 【0009】

## 【化11】



(式中、R<sup>1</sup>は、直鎖状或いは分岐状のアルキル基若しくはアルキレン基、又は芳香環基若しくは脂環式基を含む環式構造、又は芳香環基及び脂環式基の複合置換基であり、R<sup>1</sup>の一部に、フッ素、ハロゲン、CN、酸素、窒素、珪素、アルコールを含んでもよい。R<sup>2</sup>は、水素原子、直鎖状又は分岐状のアルキル基、芳香族基、炭化水素基のいずれかであり、炭化水素基は脂環式基を含んでもよい。また、R<sup>2</sup>は、フッ素、酸素、窒素、カルボニル結合、アルコールを含んでもよい。また、構造の異なる複数のR<sup>2</sup>が同一分子中に含まれてもよい。)で表され

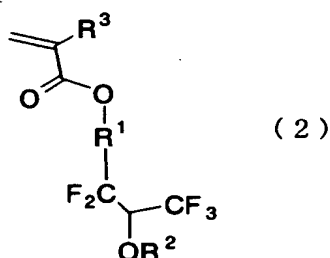
る置換基を含む含フッ素化合物である。さらに、本発明は、含フッ素重合性単量体及び含フッ素高分子化合物、例えば、一般式(1)を側鎖に有する各種重合性単量体、一般式(5)の化合物を式中のR<sub>2</sub>を酸不安定基として用いた溶解抑制剤、それらを用いて重合又は共重合した含フッ素高分子化合物、さらに、含フッ素化合物、含フッ素重合性単量体、含フッ素高分子化合物を用いたレジスト材料を提供する。

## 【0010】

本発明の含フッ素重合性単量体としては、一般式(2)

## 【0011】

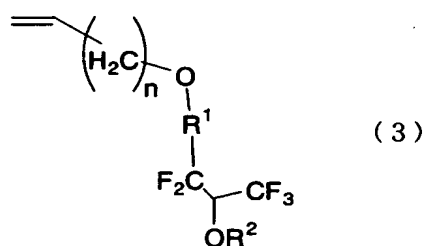
## 【化12】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、一般式(1)と同じ。R<sub>3</sub>は、水素、フッ素、アルキル基、フッ素を含むアルキル基、シアノ基のいずれかである。)で表されるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、 $\alpha$ -CF<sub>3</sub>アクリル酸エステル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステルなどで代表される重合性単量体、又は、一般式(3)

## 【0012】

## 【化13】

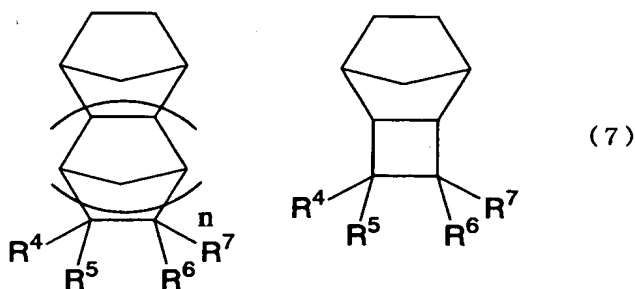


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、一般式(1)と同じ。nは0又は1。)で表されるビニルエーテル、アリルエーテルで示される重合性単量体などである。またスチレン、ビニルシラン、オレフィン、ビニルエステル、ノルボルネンなどの重合性不飽

和結合を含み、かつ、一般式 (1) の置換基を含んでいる。

例えば、一般式 (2) 又は (3) に示す以外の重合性単量体のうちノルボルネン系化合物としては、一般式 (7)

【化 14】



(式中、R4、R5、R6、R7は、同一又は異なってもよい置官基であって、水素、フッ素又はハロゲン、或いは、直鎖状又は分岐状の環状構造を含んでもよいアルキル基若しくはフルオロアルキル基、或いは、含フッ素環状基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、或いは、一般式 (1) について定義したR2で保護されたヒドロキシ基又はカルボキシ基、又はこれらの複合基) に示したいずれかの構造においてR4～R7の少なくとも一つに一般式 (1) の構造を含むモノマーが挙げられる。これらの合成方法は、特に制限されないが一般式 (2) 又は (3) の化合物をシクロペンタジエンとDiels-Alder反応させることで合成される。

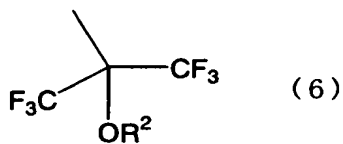
【0013】

すなわち、より具体的に例示するならば、R1としてメチレン、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの直鎖又は分岐を有してもよいアルキル基、又はシクロブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、環状ラクトン基などの環状構造又はそれらの複合置換基であって、その一部にフッ素、酸素、窒素、珪素を含んでもよい。R2は、水素原子、直鎖状又は分岐状アルキル基、芳香族基、脂環基を含んでもよい炭化水素基であって、フッ素、酸素、窒素、カルボニル結合、アルコールなどを含んでもよい。その構造には、特に制限されないが、最も簡単で高い透明性を有するヒドロキシ基が基本となる。その上で、使用目的により、炭素数1～20の炭化水素基としてメチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、t-ブチル基、シクロペンチ

ル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、ベンジル基などの環状構造を有してもよい。また、酸素原子を含むものとして、メトキシメチルエーテル、メトキシエトキシメチルエーテル等の鎖状エーテル基、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル基、芳香族として4-メトキシベンジル基、またカルボニル基を含むものとして、アセチル基、ピヴァロイル基、tert-ブトキシカルボニル基、ベンゾイル基、また酸素を含むものとしてカルボニル基やブチラクトン基、又は一部に窒素を含んだ置換基等を保護又は修飾することが可能である。これらの一部にフッ素原子、不飽和結合等が含まれていてもよい。さらに、R<sup>1</sup>の少なくとも一部に下記一般式(6)

【0014】

【化15】



(式中、R<sup>2</sup>は一般式(1)と同じ。)に示されるヘキサフルオロカルビノール基を含むものも好適に採用される。

【0015】

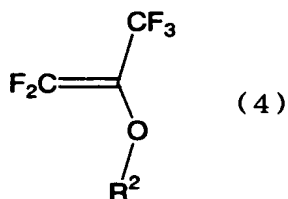
当該R<sup>2</sup>は、一つの置換基として前述の複数の置換基を組み合わせて使うこともできる。すなわちアルキル基やフルオロアルキル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基などが脂環や芳香環に結合した組み合わせの置換基を使用することができる。一方、当該R<sup>2</sup>はその一部分又は全部がフッ素化されていてもよい。さらにヘキサフルオロカルビノール基などの特定の含フッ素置換基が末端に有する置換基なども挙げられる。これらのR<sup>2</sup>を使用する目的としては、有機溶媒やアルカリ水溶液への溶解性、高いガラス転移点、光酸発生剤で置換基が脱離する酸不安定性による感光性、環状構造によるエッチング耐性、密着性などの特徴を付与させることであり、本発明の重合性単量体の応用分野ごとに使い分けることが可能である。すなわち複数の種類のR<sup>2</sup>を同時に使用することも可能である。

## 【0016】

次に、一般式（1）の構造を有する化合物の合成方法の一例を説明する。本発明で好ましく採用される合成方法は一般式（4）の化合物を用いて、過酸化物の存在下、 $R^1OH$ 、 $R^1OR^4$  又は  $R^3$  と反応させる方法である。一般式（4）

## 【0017】

## 【化16】



（式中、 $R^2$  は、一般式（1）と同じ。）すなわち、本発明で望ましい  $R^1OH$  としてはアルコール類であれば特に制限されないが、さらに好適にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、シクロヘキサノン、ノルボルネアルコール、アダマンチアルコールやその他の環状構造を有する一価又は多価のアルコール類であって、その一部にエステル結合やフッ素が含まれていてもよい。すなわち、ここでは一価のアルコールを用いた  $R^1O$  の形で一般式化しているが、 $R^1$  の一部に別の  $OH$  を含んだ多価のアルコールを用いることも可能である。ここでは、便宜上多価アルコールも  $R^1OH$  で一括して示した。また  $R^1OR^4$  としては前述の  $R^1OH$  をエーテル結合又はエステル結合を介して  $R^4$  で修飾した化合物であり、 $R^1OH$  と同様に使用できる。

## 【0018】

一方、本発明、一般式（2）及び一般式（5）で使用する  $R^3$  としても特に限定されることはないが、一般式（4）化合物中の不飽和結合が  $R^3$  中の炭素－水素結合を攻撃し付加反応するため、 $R^3$  としては炭化水素基を含む化合物であれば特に制限なくほとんどすべての化合物が使用できるが、一般に、 $R^3$  中に不飽和結合基を含む場合には付加反応が遅くなったり、停止したりするので好ましくはない。本発明、一般式（2）及び一般式（5）で使用する  $R^3$  としてその一例を示すならば、アルコールを含まない炭化水素又は一部がフッ素化された炭

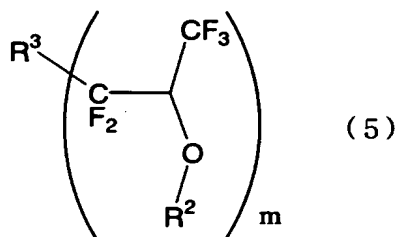
化水素であって、環状構造、エーテル、エステルが含まれていてもよい。すなわち、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどのアルカン類、ノルボルナン、アダマントラン、シクロヘキサンなどの環状化合物、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピレングリコールのアルキルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、オキソノルボルナン、ラクトン、環状ラクトン、環状構造を含んでもよいエーテル類、エポキシ類又はエステル類が好ましく採用される。

## 【0019】

このようにして一般式(4)によるラジカル付加反応を行うことで一般式(5)の化合物が生成する。一般式(5)

## 【0020】

## 【化17】



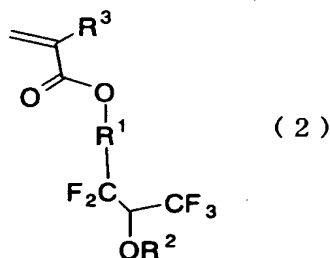
(式中、R<sup>2</sup>は、一般式(1)と同じ。R<sup>3</sup>は、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシル基から選ばれた少なくとも一つを有する直鎖状又は環状の基である。mは1~3の整数。)において、R<sup>3</sup>の少なくとも一部にアルコール性化合物を選択した場合に一般式(1)の構造と同一となる。

## 【0021】

本発明、一般式(2)又は一般式(3)の単量体を合成するには、一般式(1)又は一般式(5)で得られた化合物のアルコール部位をエステル化して一般式(2)

## 【0022】

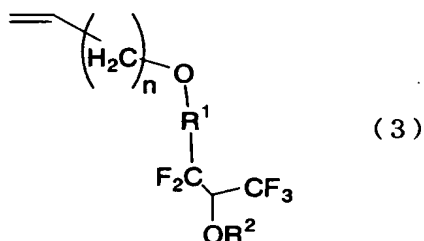
## 【化18】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、一般式(1)と同じ。R<sup>3</sup>は、水素、フッ素、アルキル基、フッ素を含むアルキル基、シアノ基のいずれかである。)のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、 $\alpha$ -フルオロアルキルアクリル酸エステル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステルなどの重合性単量体に誘導することができる。一方、エーテル結合を介して重合性不飽和結合を付与した場合、一般式(3)

## 【0023】

## 【化19】

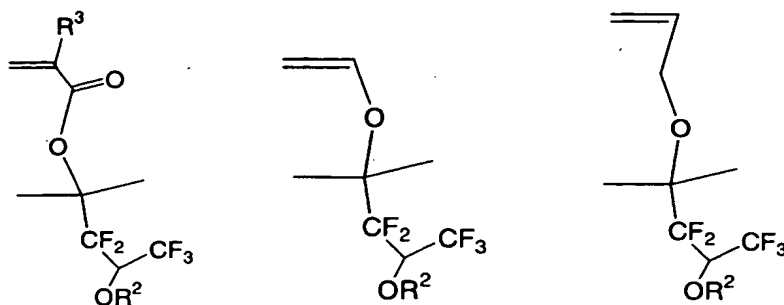


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、一般式(1)と同じ。nは0又は1。)のビニルエーテル、アリルエーテルなどの重合性単量体に誘導することができる。例えばR<sup>1</sup>OHとしてイソプロピルアルコールを用いると、次の重合性単量体(式中、R<sup>2</sup>は一般式(1)と同じ。R<sup>3</sup>は一般式(2)と同じ。)を合成することができる。

## 【0024】



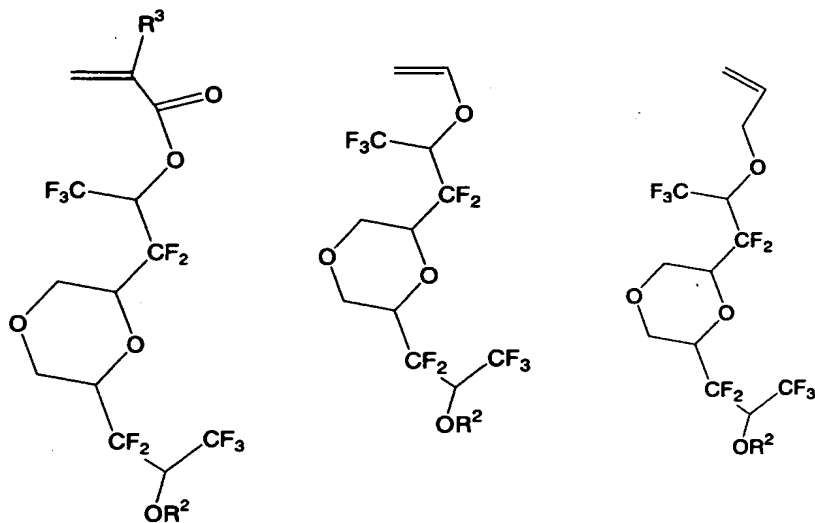
## 【化20】



さらに、例えばR<sup>3</sup>としてジオキサンを用いた場合、次のような重合性単量体（式中、R<sup>2</sup>は一般式（1）と同じ。R<sup>3</sup>は一般式（2）と同じ。）に誘導可能である。

## 【0025】

## 【化21】

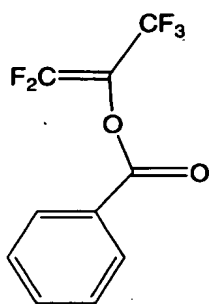


以上のように本発明ではアルコール類、エーテル類、エステル類などの一部に一般式（4）の含フッ素化合物がラジカル付加する反応を基盤とし、種々の重合性単量体に誘導することを可能としている。

## 【0026】

ここで一般式（4）と炭化水素化合物の反応条件の一例を説明する。例えば、R<sup>1</sup>OH又はR<sup>3</sup>で示される環状を有してもよいアルコール、エーテル又はエステル系化合物と一般式（4）の含フッ素不飽和化合物、例えば、次の化合物

## 【化 2 2】



の 2-ベンゾキシペンタフルオロプロペン及びラジカル発生剤を密閉された反応容器に封入し、0～150℃、好ましくは30～120℃の範囲内でラジカル付加反応を進行させる。反応終了後、濃縮、洗浄、蒸留やその他の有機化学的手法により、一般式(5)の化合物を単離させ、次いで、得られた一般式(5)を用いて重合性単量体へと誘導する。ここで使用できるラジカル発生剤としては重合開始剤と同様の化合物を用いることが可能であるが、好ましくは、酸化物系化合物、すなわち t-ブチルパーオキシピバレート、過酸化ベンゾイルなどが制限なく使用できる。

## 【0027】

本発明によると、以上のような一般式(2)又は(3)の重合性単量体はホモポリマー又は共重合体へ誘導し応用に供することができる。本発明で使用できる共重合モノマーとしては特に制限されず、一般式(2)又は(3)と共重合反応性があればよい。すなわち本発明で使用できる共重合モノマーを例示するならば、少なくとも、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、ビニルエステル、含フッ素ビニルエステル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、ビニルシランから選ばれた1種以上の単量体が好適である。

## 【0028】

オレフィンとしては、エチレン、プロピレンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフル

オロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、オクタフルオロシクロペンテンなどが例示できる。また、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含んだアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシランを含んだビニルシランやアクリル酸又はメタクリル酸エステル、*t*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレート又はメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに $\alpha$ シアノ基を含んだ上記アクリレート類化合物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。

#### 【0029】

また、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子を有する基がアクリルの $\alpha$ 位又はエステル部位に有したアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであって、例えば、 $\alpha$ 位に含フッ素アルキル

基が導入された単量体は、前述した非フッ素系のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの  $\alpha$  位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ- $n$ -ブチル基などが付与された単量体は制限なく共重合可能である。一方、そのエステル部位がパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素の  $t$ -ブチルエステル基であるアクリル酸又はメタクリル酸のエステルなども使用可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ- $n$ -ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ- $n$ -ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ- $n$ -オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ- $n$ -デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ- $n$ -ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ- $n$ -ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ- $n$ -オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ- $n$ -デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートなどが挙げられる。さらには側鎖末端にトリフルオロ又はヘキサフルオロカルビノール基が付与され酸性を有する単量体又は酸不安定基やその他の官能基で保護した単量体もその構造に制限なく移用することができる。ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核又は複数の核構造を有するノル

ボルネン単量体であって、これらも特に制限なく共重合することが可能である。

#### 【0030】

この際、含フッ素オレフィン、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、 $\alpha$ -フルオロアクリル酸、メタクリル酸、前述したアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとを用いてDiels Alder付加反応を行ったノルボルネン化合物も好ましく採用される。したがって、このノルボルネンの場合も側鎖末端にトリフルオロ又はヘキサフルオロカルビノール基が付与され酸性を有する単量体又は酸不安定基やその他の官能基で保護した単量体もその構造に制限なく移用することができる。

#### 【0031】

さらにスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランなども使用することができる。ここで、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としては、スチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロカルビノールが一つ又は複数結合したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基で水素を置換したスチレン又はヒドロキシスチレン、 $\alpha$ 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン又は含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。

#### 【0032】

一方、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルなどは、一般的に本発明による重合性単量体との重合反応性が乏しいとされているが、その共重合比により導入することが可能であり、例えば、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシル基を含んでいてもよいアルキルビニルエーテル類、シクロヘキシルビニルエーテルやその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニルエーテル類、不飽和結合の水素がフッ素に置換された含フッ素ビニルエーテル類やパーフルオロビニルエーテル類なども使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。さらにビニルエーテルやアリ

ルエーテル系単量体であって、側鎖末端にトリフルオロ又はヘキサフルオロカルビノール基が付与され酸性を有する単量体又は酸不安定基やその他の官能基で保護した単量体もその構造に制限なく移用することができる。また、これらの共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

#### 【0033】

本発明によれば、一般式(2)又は(3)の重合性単量体の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10～100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは20～100%であり、20%未満では十分な酸強度や透明性が発現しない。

#### 【0034】

本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合やリビングアニオン重合などを使用することも可能である。ここではより一般的なラジカル重合方法を説明する。すなわち、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの操作で行えばよい。

#### 【0035】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*i*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、ジシンナミルパーオキシド、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。

#### 【0036】

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル

系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は0～200℃が好ましく、特に30～140℃が好ましい。

#### 【0037】

このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

得られる本発明にかかる高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲が適切である。本発明の高分子化合物は、約100nm膜厚の薄膜に調製することにより、157nmのF2レーザーに対し約60%以上の透過率を示す。

#### 【0038】

本発明のレジスト材料は、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するネガ型、ポジ型の両方のシステムに採用できる。特に、最近の半導体の微細化に対応した193nmのArFエキシマレーザーや157nmのF2レーザーに代表される真空紫外領域、又は電子線やX線などの活性エネルギー線を使用したネガ型、ポジ型又はそれ以外のフォトリソグとして好適である。まず、より効果的なポジ型について説明する。例えば、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する高分子化合物であって、R2又は共重合相手の単量体の一部に酸不安定基を持たせた場合、活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すポジ型になる。一方、ネガ型の場合には活性エネルギー線の作用によって酸発生剤の存在に係わらず樹脂間の架橋反応により現像液に不溶化する方式

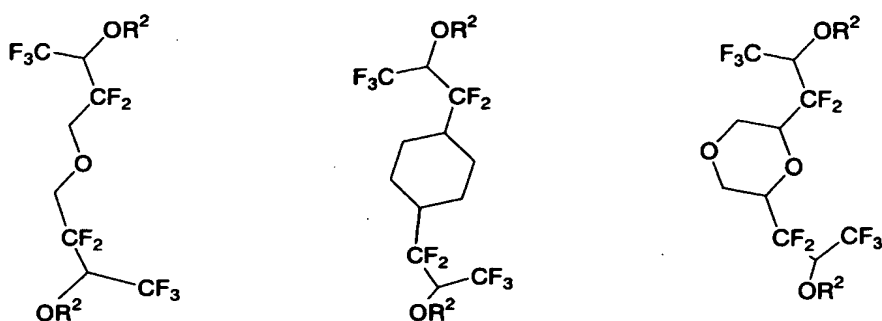
が採用できる。

### 【0039】

一方、本発明の一般式(5)の構造を有する溶解抑制剤について説明する。すなわち、本発明の溶解抑制剤は、一般式(5)の構造を有していれば特に制限されないが、エッチング耐性の面からはR<sup>3</sup>が環状体、R<sup>2</sup>が酸不安定基である組み合わせが好適に採用される。すなわち、溶解抑制剤の一例を例示するならば、

### 【0040】

#### 【化23】



などが挙げられる。ここで、式中、R<sup>2</sup>は一般式(1)と同じ。

### 【0041】

本発明のレジスト材料組成物に用いられる光酸発生剤については特に制限はなく、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オニウム塩類、ハロゲンを含んだトリアジン化合物類、シアノ基を含んだオキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物などが挙げられる。これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その含有量は、高分子化合物100重量部に対して、通常0.5~20重量部の範囲で選ばれる。この量が0.5重量部未満では像形成性が不十分であるし、20重量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

### 【0042】

本発明のレジストの使用方法としては、デバイス製造におけるフォトリソによるレジストパターン形成方法は制限なく使用できるが、好適に行うには、ま



ずシリコンウエーハや半導体製造基板のような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、レーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

#### 【0043】

本発明のレジスト材料には、さらに所望により混和性のある添加物、例えば付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含ませることができる。

#### 【0044】

##### 【実施例】

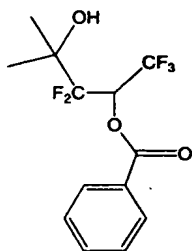
次に、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

##### 【実施例1】

ステンレス鋼製耐圧オートクレーブにイソプロピルアルコール (IPA) 472 g、2-ベンゾキシペンタフルオロプロペン (BFPF) 252 g、過酸化ベンゾイル 40 g を仕込み、真空及び窒素置換を3回繰り返した後、80℃で48時間、次いで100℃で20時間反応を行った。冷却後、蒸留精製し、下記の構造式で示される含フッ素化合物1を212 g得た。含フッ素化合物1の同定はNMRにて行った。

#### 【0045】

##### 【化24】



含フッ素化合物1

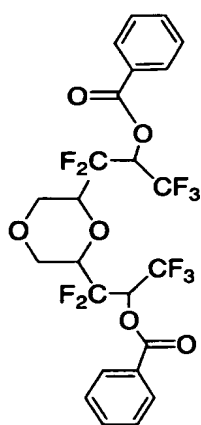
## 【0046】

## [実施例 2]

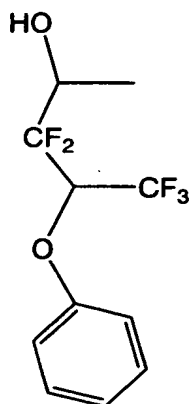
実施例 1 と同様にして、ステンレス鋼製耐圧オートクレーブにジオキサン (D O X) 600 g、2-ベンゾキシペンタフルオロプロペン (B P F P) 252 g、過酸化ベンゾイル 45 g を仕込み、真空及び窒素置換を 3 回繰り返した後、80℃で 5 日間反応を行った。冷却後、単離精製し、下記の構造式で示される含フッ素化合物 2 を 420 g 得た。含フッ素化合物 2 の同定は NMR にて行った。また、ジオキサンの代わりにエチルアルコールまたはシクロヘキサンヘキサフルオロカルビノールを用いて反応したところ、下記の構造式で示す含フッ素化合物 3、4 がそれぞれ得られた。

## 【0047】

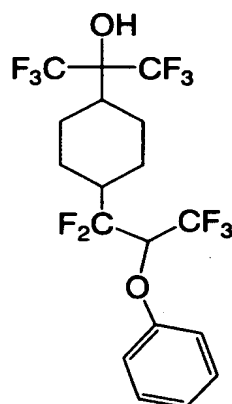
## 【化 25】



含フッ素化合物 2



含フッ素化合物 3



含フッ素化合物 4

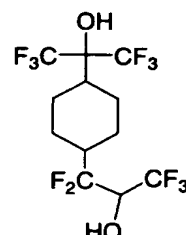
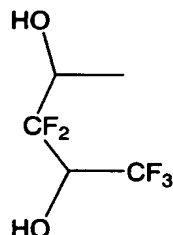
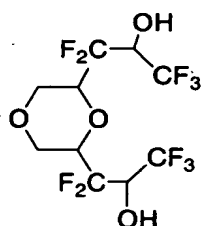
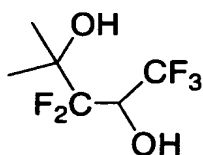
## 【0048】

## [実施例 3]

実施例 1 または実施例 2 で得られた含フッ素化合物 1 ~ 4 を用いて  $K_2CO_3$ 、水及びメタノールの存在下、室温で 4 時間、加水分解反応を行い、下記の構造式で示す含フッ素化合物 5 ~ 8 を得た。

## 【0049】

## 【化 26】



含フッ素化合物 5    含フッ素化合物 6    含フッ素化合物 7    含フッ素化合物 8

## 【0050】

## 【実施例 4】

実施例 3 で得られた含フッ素化合物 6 と  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> アクリル酸クロライドをエステル反応させ、下記の構造式で示す単量体 4 を得た。合成処方は次の通りとした。500 ml の 4 口フラスコに室温にて、10 g の含フッ素化合物 6 を塩化メチレンに溶解させた。続いて、トリエチルアミン 9.7 ml を加えた後、氷冷下 2-トリフルオロメチルアクリル酸クロリド 14 g を 5 分間かけて滴下した。その後室温で 1 時間攪拌した。次に、氷冷下、適量の飽和塩化アンモニウム水を加え過剰の試薬を分解した後、有機物をジエチルエーテルで抽出した。続いて、この有機相をイオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて減圧濃縮し、目的物である下記の構造式で示す単量体 4 を得た。

## 【0051】

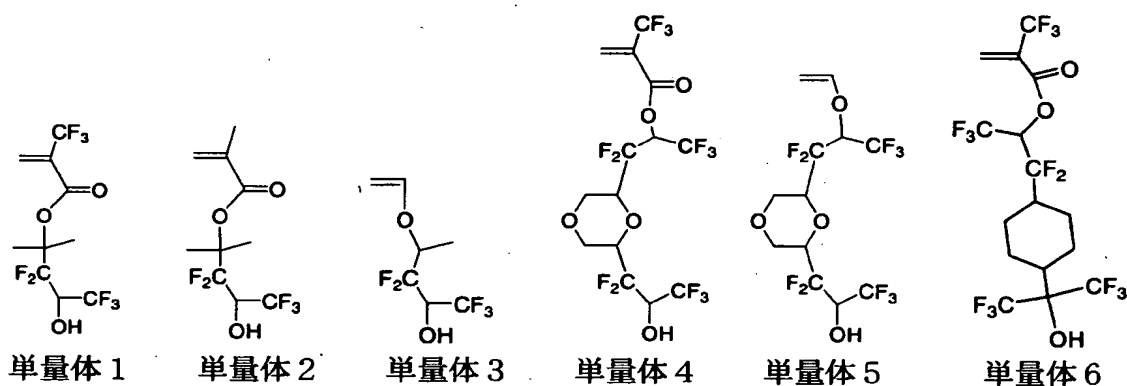
## 【実施例 5】

含フッ素化合物 7 にエチルビニルエーテルを反応させ下記の構造式で示す単量体 3 を得た。合成方法は次の通りとした。まず、合成に先立ち触媒の調製を行った。100 mL のガラス容器に、11.2 g の酢酸パラジウム、1 L のトルエンを入れ溶液を作成した。そこに、別に作成した 8 g のビピリジル、200 mL のトルエン溶液を徐々に加え、10 分間攪拌した。得られた析出物をろ過し、エーテルにて洗浄の後、500 mL のジクロロメタン中で再結晶を行った。3 時間後、結晶をろ過処理にて取り出し、12 時間真空乾燥を行なって Pd 触媒を調製した。次いで、100 mL のガラス容器に、2.3 g の以下に示した下記の構造式

で示す含フッ素化合物 7、0.19 g の調製済み Pd 触媒、19 mL のエチルビニルエーテルを入れ、水浴での冷却下に 24 時間攪拌した。反応混合液をセライトにてろ過、水および飽和食塩水による洗浄、無水硫酸マグネシウムによる乾燥の後に溶媒を留去し、シリカゲルクロマトグラフによって下記の構造式で示す単量体 3 を 1.3 g 得た。また、実施例 4 及び単量体 3 の合成方法と同様にして下記の構造式で示す単量体 1、2、5、6 を得た。

【0052】

【化 27】



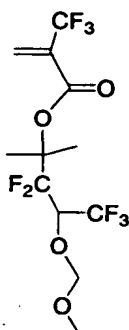
【0053】

[実施例 6]

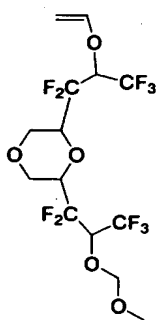
実施例 4、実施例 5 で得られた上記の構造式で示す単量体 1、5 を用いて酸不安定基を末端に導入し、下記の構造式で示す重合性単量体 7、8 を得た。また、同様にして含フッ素化合物 6 を用いて酸不安定基を導入し、下記の溶解抑制剤 (DI) を得た。

【0054】

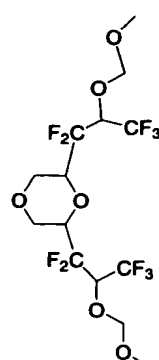
## 【化 28】



単量体 7



単量体 8



溶解抑制剤 (DI)

## 【0055】

## [実施例 7]

実施例 5 で得られた上記の構造式で示す重合性単量体 1 を 99 g、下記の構造式で示す TFMA-B を 79 g、下記の構造式で示す BTHB-NB を 82 g を還流冷却管、攪拌子を備えた三口フラスコに酢酸 n-ブチル 500 g とともに混合し溶解させた。この溶液に重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 7 g 添加し、60℃のオイルバスで加熱して 20 時間反応させた。反応後、重合溶液を大過剰の n-ヘキサンに投入して攪拌した。生成した沈澱を濾過回収し、50℃で 18 時間真空乾燥した。得られた表 1 の高分子 1 の組成は<sup>1</sup>H-NMR および<sup>19</sup>F-NMR から単量体 1/TFMA-B/BTHB-NB=38/32/30 であることがわかった。また分子量 Mw は GPC 分析 (標準ポリスチレン) から 16,000 であった。これらの結果を表 1 に示す。

## 【0056】

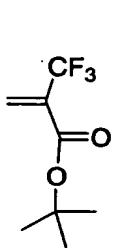
## [実施例 8]

同様にして実施例 4～6 で得られた各種の上記の構造式で示す重合性単量体 1～8 を用いてラジカル共重合を行い、表 1 に示す高分子 2～8 を得た。さらに、表 1 に示す高分子 1、3～6、8 のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を調製し約 100 nm 程度の膜厚のフィルムを CaF<sub>2</sub> 板上に作製し、157 nm 波長での透過率を測定した。また、表 1 に示す高分子 2、7 については同様にして約 300 nm の膜厚の透過率を 193 nm で測定した。結果を表 1 に示す。表 1 中の TFMA-B、BTHB-NB、BTHB-NB-MOM、3,5-HFA-ST、3,5-HFA-ST-MOM、TFMA-BTH

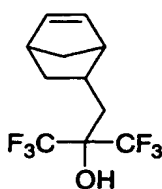
B-NB、MA-MAD、MA-BL、TFEは、以下の構造式で示される。

【0057】

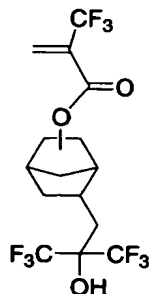
【化29】



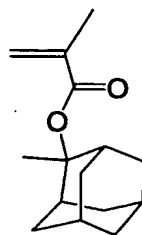
TFMA-B



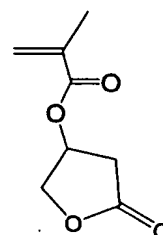
BTHB-NB



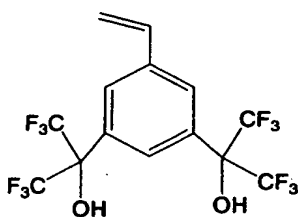
TFMA-BTHB-NB



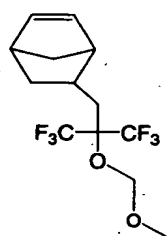
MA-MAD



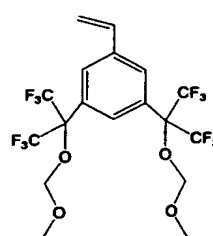
MA-BL



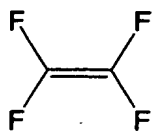
3,5-HFA-ST



BTHB-NB-MOM



3,5-HFA-ST-MOM



TFE

【0058】

【表 1】

		高分子								高分子+DI	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
単量体	1	38				45					38
	2		48								
	3						19	20	40		
	4			21							
	5			22							
	6				44						
	7			30			30				
	8			27					60		
溶解抑制剤(DI)										30	20
TFMA-B		32									32
BTHB-NB		30				25				100	30
BTHB-NB-MOM							32				
3,5-HFA-ST											
3,5-HFA-ST-MOM					56						
TFMA-BTHB-NB							19				
MA-MAD			52					38			
MA-BL								42			
TFE						30					
分子量 Mw		16000	19000	15000	11000	17000	11000	18000	9800	14000	16000
157nm 透過率		65%		76%	63%	72%	67%		84%	74%	77%
193nm 透過率			85%					80%			

【0059】

## [実施例 9]

実施例 7 及び実施例 8 で得られた表 1 に示す高分子 1～8 をプロピレングリコールモノメチルエーテルに総固形分濃度が 15 重量%になるように溶解した。次いで、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを含フッ素共重合体 100 重量部に対して 2 重量部、酸拡散制御剤としてトリ-n-オクチルアミンを 0.5 重量部溶解させ、孔径 0.2  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過してレジスト溶液を調製した。また、BTHB-NB の単独ポリマー又は表 1 に示す高分子 1 の 100 重量部に対し、DI をそれぞれ 30 部、20 部になるように溶解し、高分子 1～8 のレジスト溶液と同様にして溶解抑制剤入りのレジストを調製した。これを、各々、表 1 の 9、10 に示した。次いで、これらの溶液を 6 インチのシリコンウェハー上にスピコートし膜厚として約

150ナノメートルの膜を得た後、80℃で乾燥したところ、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に不溶であった。次に、80℃で60秒プリベークを行った後、KrFエキシマレーザー248nmを照射し、120℃で120秒加熱したところ、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に溶解した。現像の結果、溶解パターンは良好で現像欠陥も見られなかったことから、すべての含フッ素共重合体に対して良好なポジ型のレジスト挙動およびレジストパターンが確認された。

#### 【0060】

##### 【発明の効果】

本発明は、高い透明性を有する新規な含フッ素化合物、含フッ素重合性単量体、含フッ素高分子化合物、及びそれらを用いた半導体等のパターン形成に適する溶解抑制剤及びレジスト材料を提供する。



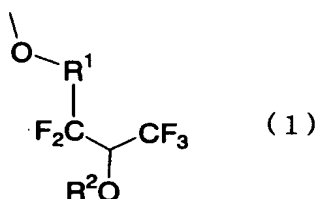
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な含フッ素化合物を提供する。

【解決手段】 一般式 (1)

【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>は、直鎖状或いは分岐状のアルキル基若しくはアルキレン基、又は芳香環基若しくは脂環式基を含む環式構造、又は芳香環基及び脂環式基の複合置換基であり、R<sup>1</sup>の一部に、フッ素、ハロゲン、CN、酸素、窒素、珪素、アルコールを含んでもよい。R<sup>2</sup>は、水素原子、直鎖状又は分岐状のアルキル基、芳香族基、炭化水素基のいずれかであり、炭化水素基は脂環式基を含んでもよい。また、R<sup>2</sup>は、フッ素、酸素、窒素、カルボニル結合、アルコールを含んでもよい。また、構造の異なる複数のR<sup>2</sup>が同一分子中に含まれてもよい。)で表される置換基を含む含フッ素化合物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 4 2 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 2 0 0 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日  
新規登録

住 所  
氏 名

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地  
セントラル硝子株式会社